

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月15日 (15.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/85870 A1

(51) 国際特許分類:
77/04, C08L 83/00, 101/00 C09K 21/14, C08G

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03939

(22) 国際出願日: 2001年5月11日 (11.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-138974 2000年5月11日 (11.05.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).

北木の本 5-111 Osaka (JP). 大野良貴 (ONO, Yoshiki) [JP/JP]; 〒566-0022 大阪府摂津市三島2丁目13-13-105 Osaka (JP). 吉田龍史 (YOSHIDA, Ryuji) [JP/JP]; 〒655-0041 兵庫県神戸市垂水区神陵台7丁目9-9 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本一昭 (MATSUMOTO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒581-0041 大阪府八尾市

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME RETARDANT AND FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃剤及び難燃性樹脂組成物

(57) Abstract: A flame retardant which comprises a silicon compound and can impart high flame retardancy. The flame retardant comprises an organosiloxane compound having aromatic groups which has the following average empirical formula (1), does not flow at 23°C but flows at 200°C, does not gel even upon 30-minute heating at 200°C with stirring, has a number-average molecular weight of 2,000 or higher, and dissolves at 23°C in toluene solvent in an amount of at least 100 g per L of the solvent. The flame-retardant resin composition contains the flame retardant added thereto. $R^1_m R^2_n SiO_{(4-m-n)/2}$ (In the formula, R^1 represents a C_{1-4} monovalent aliphatic hydrocarbon group and R^2 represents a C_{6-24} monovalent aromatic hydrocarbon group, provided that R^1 and R^2 each may be of two or more kinds; and m and n each is a number satisfying the relationships $1.1 \leq m + n \leq 1.7$ and $0.4 \leq n / m \leq 2.5$.)

[続葉有]

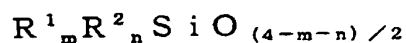
WO 01/85870 A1



(57) 要約:

本発明は、ケイ素含有化合物にて高度な難燃性を付与できる難燃剤を提供する。

下記平均組成式(1)を有し、23℃にて流動せず、200℃では流動し、200℃にて30分間加熱攪拌してもゲル化せず、数平均分子量が2000以上であり、かつ、23℃でトルエン溶媒1L中100g以上溶解する芳香族基含有オルガノシロキサン化合物からなる難燃剤、及び、該難燃剤を添加してなる難燃性樹脂組成物である。



(式中、 R^1 は炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は炭素数が6～24の一価の芳香族炭化水素基を表す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ2種類以上存在していても良い。 m と n は、1. $1 \leq m+n \leq 1.7$ 、及び、0. $4 \leq n/m \leq 2.5$ を満たす数を表す。)

明細書

難燃剤及び難燃性樹脂組成物

技術分野

- 5 本発明は、特定組成を有するオルガノシロキサン化合物からなる難燃剤、及び、該難燃剤により難燃化された難燃性樹脂組成物に関する。

背景技術

- 10 難燃性樹脂組成物は、火災に対する安全性を確保するため、電気電子分野、建材分野、など種々の分野に利用されている。これら樹脂組成物は一般に、塩素系や臭素系などのハロゲン系化合物を難燃剤として用いていたが、近年のヨーロッパを中心とした環境問題に関する関心の高まりから、リン系難燃剤をはじめとしてハロゲンを含まない難燃剤の使用が種々検討されている。

- 15 しかしながら、リン系難燃剤である磷酸エステル系化合物、赤燐などを用いて難燃化した場合、押出・成形加工時に臭気が発生したり、機械的特性や熱的特性に悪影響を及ぼすなどの問題があるため、ハロゲン化合物やリン化合物に変わる難燃剤が各種検討されている。

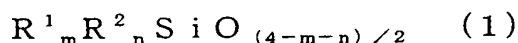
- 20 ハロゲンやリンを含まない難燃剤としては、シリコン化合物が知られている。特開昭54-36365では、非シリコンポリマーをT単位主体のシルセスキオキサン樹脂にて難燃化した樹脂組成物が開示されており、特開平10-139964では、芳香環を含有する非シリコン樹脂をT単位及びD単位を有するシリコン樹脂にて難燃化した樹脂組成物が開示されている。

- 25 しかしながら、特開昭54-36365にて開示されたシルセスキオキサン樹脂では、難燃化のために高価なシルセスキオキサン樹脂を多量に添加する必要があるため、現実的ではない。また特開平10-139964に示されたシリコン樹脂では、ポリカーボネートに対しては有効であるが、その他の樹脂に対しては難燃化効果が小さいため、十分に難燃化することができない。

発明の要約

本発明者らは、種々の組成を有するシリコン化合物にてさまざまな検討を実施した結果、難燃剤として用いるシリコン化合物の組成を厳密に制御することにより、少量の添加量にて高い難燃化効果を有するシリコン化合物の合成に成功し本発明に至った。

- 5 すなわち本発明は、下記平均組成式(1)を有し、23℃にて流動せず、200℃では流動し、200℃にて30分間加熱攪拌してもゲル化せず、数平均分子量が2000以上であり、かつ、23℃でトルエン溶媒1L中100g以上溶解する芳香族基含有オルガノシロキサン化合物からなる難燃剤、及び、(B)分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂100重量部に対し、(A)上
10 記難燃剤0.2～20重量部を含有する難燃性樹脂組成物に関する。



- (式中、 R^1 は炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は炭素数が6～24の一価の芳香族炭化水素基を表す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ2種類以上存在していても良い。 m と n は、1. $1 \leq m+n \leq 1.7$ 、及び、 $0.4 \leq n/m \leq$
15 2.5を満たす数を表す。)

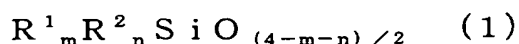
発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

- 本発明の難燃剤は、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物からなる。芳香族
20 基含有オルガノシロキサン化合物とは、Q単位(SiO_2)、T単位($RSiO_{1.5}$)、D単位(R_2SiO)及びM単位($R_3SiO_{0.5}$)という4種類の構成単位のうち少なくとも1種から形成される重合体である。ここでRは、芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基を表す。

- 本発明における芳香族基含有オルガノシロキサン化合物は、下記(1)～
25 (5)の条件を全て満足するものである。

(1) 下記平均組成式(1)を有する。



(式中、 R^1 は炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は炭素数が6～24の一価の芳香族炭化水素基を表す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ2種類以上存在

していても良い。 m と n は、 $1. 1 \leq m+n \leq 1.7$ 、及び、 $0.4 \leq n/m \leq 2.5$ を満たす数を表す。)

(2) 23°C にて流動しない。

(3) 200°C では流動する。

5 (4) 200°C にて30分間加熱攪拌してもゲル化しない。

(5) 数平均分子量が2000以上であり、かつ、 23°C でトルエン溶媒1L中100g以上溶解する。

以下、順に説明する。

(1) 平均組成式(1)を有するとは、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が、分子内に炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基 R^1 及び炭素数が6～24の一価の芳香族炭化水素基 R^2 の両方を有すること、これら全炭化水素基とSi原子数とのモル比 $m+n$ が $1. 1 \leq m+n \leq 1.7$ という範囲内であること、炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基 R^1 と炭素数が6～24の一価の芳香族炭化水素基 R^2 とのモル比 n/m が $0.4 \leq n/m \leq 2.5$ という範囲内であること、
15 を満たす。なお、各元素および各炭化水素基の割合は、水素、炭素およびケイ素のNMRを用いて算出する。

炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基 R^1 としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、等が例示される。これらの中で難燃化効果に優れるため
20 好ましいのは、メチル基及びエチル基であり、より好ましいのはメチル基である。これら複数の R^1 は、全て同一であってもよいし、異なる基が混在していてもよい。脂肪族炭化水素基の炭素数が5以上になると、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物自体の難燃性が低下するため難燃化効果が低くなる。

炭素数が6～24の一価の芳香族炭化水素基 R^2 としては特に限定されず、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、等が例示される。これらの中で難燃化効果に優れるため好ましいのは、芳香族環上に置換基を有しない芳香族基であり、より好ましいのはフェニル基である。これら複数の R^2 は、全て同一であってもよいし、異なる基が混在していてもよい。
25

全炭化水素基と Si 原子数とのモル比 $m+n$ は、 $1.1 \leq m+n \leq 1.7$ という範囲内である。 $m+n$ の値は好ましくは $1.15 \leq m+n \leq 1.65$ 、より好ましくは $1.18 \leq m+n \leq 1.6$ 、さらに好ましくは $1.20 \leq m+n \leq 1.55$ の範囲である。 $m+n$ の値が 1.1 未満であっても 1.7 より上であっても、
5 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の難燃化効果が低下するため好ましくない。

本発明における芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が上記 (2) ~ (5) の条件を満足するためには、一般に、M 単位を分子中に相当数含んでいる必要がある。したがって $1.1 \leq m+n \leq 1.7$ の式を満足する組成を得るためには、
10 M 単位のほかに、主に T 単位からなる構造が好ましい。また、D 単位が存在する場合には Q 単位を存在させると、 $1.1 \leq m+n \leq 1.7$ の式を満足する組成を得ることができる。

炭素数が 1 ~ 4 の一価の脂肪族炭化水素基 R^1 と炭素数が 6 ~ 24 の一価の芳香族炭化水素基 R^2 とのモル比 n/m は、 $0.4 \leq n/m \leq 2.5$ という範囲内である。 n/m が 0.4 未満であると、分子内に一価の脂肪族炭化水素基 R^1 が多くな
15 るが、この時には芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の耐熱性が低下して室温にて液体の化合物が得られやすくなったり、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物自体の難燃性が低下したりするため、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の難燃化効果が低下する原因となる。また n/m が 2.5 以上であると、分子内に一価の芳香族炭化水素基 R^2 が多くなるが、この時には芳香族基含有オル
20 ガノシロキサン化合物の耐熱性が向上しすぎることになり、 200°C にて固体の化合物が得られたり、液体であっても非常に高粘度のものとなり、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の難燃化効果が低下する原因となる。 n/m の値は、好ましくは $0.43 \leq n/m \leq 2.3$ 、より好ましくは $0.45 \leq n/m \leq 2.1$ 、
25 さらに好ましくは $0.47 \leq n/m \leq 2.0$ である。

さらに n/m の値は、一般に樹脂中での芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分散性を変化させる。最適な分散性を得るための n/m の値は、樹脂の種類により異なるが、樹脂中に存在する芳香環の割合が多い場合には n/m の値を上記範囲内でより大きく設定し、また、樹脂中に存在する芳香環の割合が少ない場

合には n/m の値を上記範囲内でより小さく設定することにより、樹脂中での芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分散性が向上し、高い難燃化効果を得ることができる。

- (2) 23℃にて流動しないことは、樹脂中に芳香族基含有オルガノシロキサン化合物を混合した際に、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の樹脂中での分散性を良好に均一化させるために重要である。23℃にて流動すると、樹脂中に芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が均一に存在しにくくなり、一部に偏在したり、オルガノシロキサン相が連続して存在したりするため、得られた組成物の難燃性が低下する。なお、「流動する」とは、所定の温度にて本化合物が液体であることを示すが、本化合物の組成や分子量によっては、本化合物が液体か固体かの判定が困難である場合がある。液体か固体かの判定が困難である場合、以下の判定基準による判定を行った。本サンプルを10g採取して全粒子の粒径が1mm以下となるよう細かく粉砕して粉体状とする。この粉体をガラス製容器内で流動性を判定する温度に保ち10分間静置した後に、再度本化合物の状態を観察した後、本化合物全量が一体化して固着している状態となっている場合、「流動する」と判定する。また、23℃にて粘着性を有しない固体であることがさらに好ましい。

- 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物を23℃にて流動しない化合物とする一般的な方法としては、全炭化水素基とSi原子とのモル比 $m+n$ を $1.1 \leq m+n \leq 1.7$ という範囲内でより小さく設定する方法、炭素数が1~4の一価の脂肪族炭化水素基 R^1 と炭素数が6~24の一価の芳香族炭化水素基 R^2 とのモル比 n/m を $0.4 \leq n/m \leq 2.5$ という範囲内でより大きく設定する方法、及び、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分子量を好ましい範囲内でできるだけ大きく設定する方法、等が挙げられる。

- (3) 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物は、200℃で流動する化合物である。200℃にて流動しないオルガノシロキサン化合物は実質上難燃化効果をほとんど有しない。良好な難燃性を得るためには、好ましくは170℃以上で流動化すること、さらに好ましくは150℃以上で流動化することである。さらに、200℃で測定される熔融粘度は低いほうが難燃性が向上するため好ましい。

200℃にて測定される粘度は好ましくは1000000 cSt以下、さらに好ましくは100000 cSt以下、最も好ましくは10000 cSt以下である。

芳香族基含有オルガノシロキサン化合物を200℃で流動する化合物とする一般的な方法としては、全炭化水素基とSi原子とのモル比 $m+n$ を $1.1 \leq m+n \leq 1.7$ という範囲内でより大きく設定する方法、炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基 R^1 と炭素数が6～24の一価の芳香族炭化水素基 R^2 とのモル比 n/m を $0.4 \leq n/m \leq 2.5$ という範囲内でより小さく設定する方法、及び、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分子量を下記範囲内でより小さく設定する方法、等が挙げられる。

- 10 (4) 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物は、200℃にて30分間加熱攪拌してもゲル化しない化合物である。200℃にて加熱攪拌して30分未満でゲル化するオルガノシロキサン化合物は、難燃化効果をほとんど有しない。好ましくは200℃にて60分間加熱攪拌してもゲル化しないこと、さらに好ましくは200℃にて120分間加熱攪拌してもゲル化しないことである。ここで、
- 15 「ゲル化」の判断は以下の方法により行った。ゲル化判定温度にて真空状態で指定された時間攪拌した後、23℃まで冷却、粉碎した粉体状のサンプル200gを23℃にてトルエン1L中に投入し、23℃にて24時間攪拌後、不溶分を濾過した。濾過された成分を23℃にて6時間真空乾燥した後、重量を測定し、不溶分の重量が100g以上の場合にはゲル化したと判断する。ただし、加熱攪拌
- 20 時に酸性やアルカリ性の化合物、シリコーンの分解触媒、等が共存していると、好ましい芳香族基含有オルガノシロキサン化合物であってもゲル化する場合があるため、本試験は実質上このような不純物が存在しない条件下で実施する必要がある。

- 25 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物を200℃にて30分間加熱攪拌してもゲル化しないものとする一般的な方法としては、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分子中に存在する反応性基の存在量をできる限り減らす方法が挙げられる。ここで、反応性基とは、シラノール基、アルコキシケイ素基などの縮合性基をいう。分子内に反応性基が存在すると、加熱攪拌時にこれらの反応性基同士が反応するため、ゲル化が生じやすい。

(5) 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物は、数平均分子量が2000以上であり、かつ、23℃でトルエン溶媒1L中100g以上溶解する化合物である。ここでいう数平均分子量とは、一般的なGPC分子量測定装置により、クロロホルム溶媒、RI検出器、にて測定された測定値を、分子量既知のポリスチレンの測定値から換算して得られる値を表す。数平均分子量は大きすぎても小さすぎても好ましくない。数平均分子量が2000未満であると、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物自体の熱安定性が低下するため難燃性が低下する。芳香族基含有オルガノシロキサン化合物は、分子量が大きくなるにつれて溶媒に対する溶解度が低下する。樹脂に難燃性を付与するためには、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が、23℃でトルエン溶媒1L中100g以上という溶解度を持つ必要がある。溶媒に溶解しない程度の高分子量体は、樹脂に添加してもほとんど難燃性を示さない。好ましい数平均分子量の範囲は2400～50000、より好ましくは2700～10000、さらに好ましくは2900～7000である。

- 15 このような芳香族基含有オルガノシロキサン化合物は既知のシリコーン合成法により容易に合成することができる。すなわち、 R_3SiX で表される一官能性ケイ素化合物、 R_2SiX_2 で表される二官能性ケイ素化合物、 $RSiX_3$ で表される三官能性ケイ素化合物、四ハロゲン化ケイ素、テトラアルコキシシラン、水ガラス、金属ケイ酸塩などの四官能性ケイ素化合物のなかから必要に応じて選択した少なくとも1種、好ましくは少なくとも2種のケイ素化合物を縮合反応させることにより合成できる。なお、式中、Rは、芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を表す。Xは、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基などの、縮合してシロキサン結合を形成しうる基を表す。

- 25 反応条件は、用いる基質や目的化合物の組成および分子量によって異なる。反応は、一般的に、必要により水、酸及び／又は有機溶媒の存在下で、必要により加熱しながらケイ素化合物を混合することにより行うことができる。各ケイ素化合物の使用割合は、得られる芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が上記条件を満たすよう、各単位の含量、芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基の比率を考慮して、適宜設定すればよい。上述のように反応性基の存在量をできる限り減ら

すためには、上記縮合反応の後、さらに、 R_3SiX で表される一官能性ケイ素化合物を過剰量加えて縮合反応を行うことが好ましい。

- 本発明で使用する（B）分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂は、合成されたものであっても、天然の樹脂であつてもよい。また熱可塑性であつても熱硬化性樹脂であつてもよいが、熱可塑性樹脂であるほうが難燃性樹脂組成物の難燃性が向上するため好ましい。

- このような樹脂としては様々なものがあるが、例えば、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、芳香族ビニル／アルキル（メタ）アクリレート共重合樹脂、芳香族ビニル／無水マレイン酸共重合樹脂、芳香族ビニル／アルキル（メタ）アクリレート／ゴム状重合体共重合樹脂、N-フェニルマレイミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、芳香族ポリエーテルケトン系樹脂、芳香族ポリケトン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フェノール系樹脂、芳香族エポキシ系樹脂、芳香族フェノキシ樹脂、等が特に好適である。これら分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂は1種単独あるいは2種以上組み合わせて用いても良い。

- また、分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂と、それ以外の樹脂との混合物であつてもよい。分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂と混合する樹脂としては特に限定はなく、一般的に用いられるさまざまな樹脂が使用可能である。分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂と、それ以外の樹脂との混合物である場合には、両者の混合割合は（分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂）／（それ以外の樹脂）が0.3以上であることが好ましく、0.5以上がさらに好ましく、1.0以上であることがもっとも好ましい。

- 良好な難燃性を示すための、樹脂100重量部に対する芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の添加量は、0.2～20重量部である。好ましい添加量は0.3～15重量部、さらに好ましい添加量は0.5～10重量部である。添加量が0.2重量部未満では得られた組成物が十分な難燃性を示さない。添加量が20重量部を超えた場合には、物性上特に問題がない場合が多いが、一般的には経済的に不利な組成物となる。

本発明の難燃剤を添加した樹脂組成物は、分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂中で、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が数平均分散粒径 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲で分散していることが好ましい。芳香族基含有オルガノシロキサン化合物がここまでに記したような構造を有することにより、

- 5 このような範囲でオルガノシロキサン化合物を分散させることが可能となる。このように微粒子状となって分散することにより、きわめて良好な難燃性を示すことができる。なお、本発明で言う数平均分散粒径とは、得られた樹脂組成物を厚さ $3.2\ \text{mm}$ の成形体としたときの、成形体厚み方向のほぼ中心部分を透過型電子顕微鏡にて約 16000 倍に拡大して観察したときの芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の各粒子を、円形とみなした場合に算出される分散粒径を数平均で算出した値である。数平均分散粒径のより好ましい範囲は $0.02\ \mu\text{m} \sim 0.4\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましい範囲は $0.03\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ の範囲である。なお数平均分散粒径は、芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の添加量に影響され、添加量が多いほど分散粒径は大きくなる傾向がある。

- 15 本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに難燃性を高めるために、フッ素系樹脂、本発明で用いられる芳香族基含有オルガノシロキサン化合物以外のケイ素含有重合体、等を用いることができる。

- フッ素系樹脂とは樹脂中にフッ素原子を有する樹脂である。具体的には、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、
20 ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体などを挙げることができる。また、得られた成形品の難燃性などの物性を損なわない程度で必要に応じ、該フッ素樹脂の製造に用いる単量体と、共重合可能な他の単量体とを共重合して得られた共重合体を用いてもよい。これらのフッ素系樹脂は1種あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。フッ素系樹脂の分子量は、
25 100万～2000万が好ましく、さらに好ましくは200万～1000万である。これらフッ素系樹脂の製造方法に関しては、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などの通常公知の方法により得ることができる。

本発明で用いられる芳香族基含有オルガノシロキサン化合物以外のケイ素含有重合体とは、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサン、等のジオルガノ

シロキサン化合物、トリメチルシルヘミオキサン、トリフェニルシルヘミオキサン、等のオルガノシルヘミオキサン化合物、及びこれらを重合して得られる共重合体、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリシラン、ポリカルボシラン、ポリシラザン、ケイ素-ホウ素共重合体、ケイ素-金属共重合体、等が挙げられる。分子中の一部がエポキシ基、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、エーテル、等により置換された変性ケイ素重合体も用いることができる。中でも数平均分子量が200以上、更に好ましくは数平均分子量が1000~5000000の範囲の重合体であることが、難燃性をより高めることができるため好ましい。シリコーンの形状には特に制限はなく、オイル状、ガム状、ワニス状、粉体状、ペレット状、等の任意のものが利用可能である。これらの中でも、ケイ素-ホウ素共重合体が難燃化効果を著しく高める効果があるため好ましい。

フッ素系樹脂、ケイ素含有重合体の添加量は、本発明の特性（耐薬品性、耐熱性など）を損なわない限り制限はないが、樹脂（B）100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、さらに好ましくは0.03~8重量部、特に好ましいのは、0.05~6重量部である。添加量が0.01未満では、難燃性向上効果が小さくなり、10重量部を越えると成形性などが低下する場合がある。

また本発明の難燃性樹脂組成物をより高性能な物にするため、フェノール系安定剤、チオエーテル系安定剤、リン系安定剤、等の熱安定剤を1種または2種類以上併せて使用することが好ましい。さらに必要に応じて、通常良く知られた、滑剤、離型剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤、等の添加剤を1種または2種類以上併せて使用することが出来る。ただし、これら添加剤として芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分解や反応を促進するものを用いると、得られた組成物の難燃性が低下するため、このようなものを用いるのは好ましくない。

本発明の組成物の製造方法は特に限定されるものではない。例えば上記成分、及び他の添加剤、樹脂、等を必要に応じて乾燥後、単軸、2軸等の押出機のような熔融混練機にて、熔融混練する方法等により製造することができる。芳香族基

含有オルガノシロキサン化合物が樹脂中で数平均分散粒径 $0.01\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲内で分散するためには、特に 2 軸押出機などの熔融混練装置を用いて、熔融状態で剪断力を与えながら混練する方法により製造すればよい。

5 本発明で製造された難燃性樹脂組成物の成形加工法は特に限定されるものではなく、一般に用いられている成形法、例えば射出成形、ブロー成形、押出成形、真空成形、プレス成形、カレンダー成形、発泡成形、等が適用できる。

本発明の難燃性樹脂組成物は、種々の用途に好適に使用される。好ましい用途としては、家電、OA 機器部品、自動車部品などの射出成形品、ブロー成形品、押出成形品、発泡成形品、などが挙げられる。

10

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 から得られたバー断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。

図 2 は、実施例 2 から得られたバー断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。

図 3 は、比較例 1 から得られたバー断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。

15 図 4 は、比較例 6 から得られたバー断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下では特にことわりがない限り、「部」は重量部を、

20 「%」は重量%を意味する。

なお、樹脂組成物の評価は下記の方法で行った。

芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分析方法は以下の方法を用いた。

平均組成式：

25 溶媒重クロロホルムにてサンプルを溶解し、水素、炭素、ケイ素の NMR にて、それぞれの割合を算出した。

流動性：

23℃または 200℃にて、明らかに液体であるものは「流動」とした。各温度にて液体と固体との区別が困難である場合には、以下の判定を実施した。各サ

サンプルを10g採取して全粒子の粒径が1mm以下となるよう細かく粉砕して粉体状とする。この粉体をガラス製容器内で流動性を判定する温度に保ち10分間静置した後に、再度本化合物の状態を観察した際、本化合物全量が一体化して固着している状態となっている場合、「流動」と判定した。本化合物が粉体形状を保っている場合や、一部固着しているものの全サンプルが一体とはなっていない場合には「流動せず」と判断した。

23℃でのトルエン1Lへの溶解度：

トルエン1L中に、23℃にて6時間真空乾燥した粉体状のサンプル200gを投入し、23℃にて24時間攪拌後、不溶分を濾過した。濾過された成分を23℃にて6時間真空乾燥した後、重量を測定した。溶解度は200 - (不溶分の重量) の式により算出した。なお、不溶分が全く無かったサンプルについては、溶解度200g以上とした。

200℃でのゲル化の有無：

200℃にて真空状態で30分間攪拌した後、23℃まで冷却、粉砕した粉体状のサンプル200gを23℃にてトルエン1L中に投入し、23℃にて24時間攪拌後、不溶分を濾過した。濾過された成分を23℃にて6時間真空乾燥した後、重量を測定し、不溶分の重量が100g以上の場合には「ゲル化」と判定した。また、上記試験にて「ゲル化」と判断されなかったサンプルについては、200℃での加熱時間を60分、120分、と順次変化させて同様の測定を実施した。60分攪拌にてゲル化したものは「60分ゲル化」、120分攪拌にてゲル化したものは「120分ゲル化」、と判定した。120分攪拌でもゲル化しなかったサンプルについては「ゲル化無し」と判定した。なお、「23℃でのトルエン1Lへの溶解度」試験にて溶解度が100g以下であった場合は、この判定は実施しなかった。

数平均分子量：

Waters 510型GPCシステム、カラム：Shodex K-80M、K-802.5、カラム温度：35℃、移動相：クロロホルム（和光HPLC用）、流速：1mL/min、インジェクション量：50μL（約0.3wt%）、標準試料：ポリスチレン（昭和電工Shodex Standard）の

条件にて、R I 検出器で検出を行い、数平均分子量を算出した。また、同時に重量平均分子量も算出し、 $(\text{重量平均分子量}) / (\text{数平均分子量})$ の式により分子量分布も算出した。なお、クロロホルム溶媒に溶解しないものについては上記分析を行わず、23℃でのトルエンへの溶解度を測定するのみの評価とした。

5

(製造例1) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A1) の製造

テトラクロロシラン1.0部、メチルトリクロロシラン12.0部、フェニルトリクロロシラン64.0部、溶媒メチルイソブチルケトン200部を反応容器に氷温下にて仕込み、イオン交換水75部を攪拌しながら0~10℃の範囲に調節しつつ6時間かけて徐々に添加した。添加終了後室温にて12時間攪拌した後、室温にてトリメチルクロロシラン23.0部を滴下し、室温にて12時間攪拌した。レジンの洗浄水が中性になるまで水洗し、分離した有機相からエバポレートにより溶媒と低分子副生成物を除去し、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A1) を得た。

15

(製造例2) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A2) の製造

フェニルトリメトキシシラン1.16mol、テトラエトキシシラン0.58mol、純水4.93mol、35%塩酸40ppm、を反応容器に仕込み、23℃にて1時間、40℃にて1時間、60℃にて1時間、攪拌した。その後95℃に昇温し、アルコールを系外に除去しながら、アルコール発生が無くなるまで加熱した。得られたレジンをメチルイソブチルケトンに溶解し、室温にて1日攪拌したのち、トリメチルクロロシラン0.83molを滴下し60℃で1時間加熱した。レジンの洗浄水が中性になるまで水洗し、分離した有機相からエバポレートにより溶媒と低分子副生成物を除去し、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A2) を得た。

25

(製造例3) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A3) の製造

ジフェニルジメトキシシラン1.0mol、純水5.1mol、35%塩酸400ppm、を反応容器に仕込み、60℃にて3時間攪拌後、60℃にてテトラ

- エトキシシラン 1.0 mol を滴下した。その後 90℃にてアルコールを系外に除去しながら、120℃まで昇温しアルコール発生が無くなるまで加熱した。アルコール発生が止まった後 140℃にて2時間攪拌した。得られたレジンをメチルイソブチルケトンに溶解し、室温にて1日攪拌したのち、トリメチルクロロシ
- 5 ラン 1.5 mol を滴下し 60℃で1時間加熱した。レジンの洗浄水が中性になるまで水洗し、分離した有機相からエバポレートにより溶媒と低分子副生成物を除去し、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A3) を得た。

(製造例4) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A4) の製造

- 10 テトラクロロシラン 0.5 部、メチルトリクロロシラン 21.5 部、フェニルトリクロロシラン 62.0 部、溶媒メチルイソブチルケトン 260 部、イオン交換水 70 部、トリメチルクロロシラン 16.0 部、とした以外は製造例1と同様の方法にて、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A4) を得た。
- 15 (参考製造例1) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A'1) の製造
- テトラクロロシラン 1.0 部、メチルトリクロロシラン 22.0 部、フェニルトリクロロシラン 62.0 部、溶媒メチルイソブチルケトン 180 部を反応容器に氷温下にて仕込み、イオン交換水 45 部を攪拌しながら 0~30℃の範囲に調節しつつ 0.5 時間かけて添加した。添加終了後溶媒に溶けないゲル状物が生成
- 20 した。室温にて 12 時間攪拌した後、室温にてトリメチルクロロシラン 15.0 部を滴下し、室温にて 12 時間攪拌した。レジンの洗浄水が中性になるまで水洗し、ろ過及び真空乾燥し固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A'1) を得た。

- 25 (参考製造例2) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A'2) の製造

メチルトリクロロシラン 15.0 部、フェニルトリクロロシラン 80.0 部、溶媒メチルイソブチルケトン 180 部を反応容器に氷温下にて仕込み、イオン交換水 75 部を攪拌しながら 0~20℃の範囲に調節しつつ 1 時間かけて徐々に添加した。添加終了後 60℃にて 4 時間、室温にて 12 時間攪拌した後、室温にて

トリメチルクロロシラン 5.0 部を滴下し、室温にて 12 時間攪拌した。レジンの洗浄水が中性になるまで水洗し、分離した有機相をエバポレートにより溶媒、低分子副生成物を除去し固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 2) を得た。

5

(参考製造例 3) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 3) の製造

イオン交換水 85 部、溶媒メチルイソブチルケトン 250 部を反応容器に氷温下にて仕込み、メチルトリクロロシラン 33.0 部、フェニルトリクロロシラン 51.0 部を攪拌しながら 0~5℃ の範囲に調節しつつ 8 時間かけて徐々に添加した。添加終了後室温にてトリメチルクロロシラン 16.0 部を滴下し、室温にて 12 時間攪拌した。レジンの洗浄水が中性になるまで水洗し、分離した有機相をエバポレートにより溶媒、低分子副生成物を除去し固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 3) を得た。

15 (参考製造例 4) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 4) の製造

テトラエトキシシラン 1.5 mol、純水 3.0 mol、メタノール 3.0 mol、35% 塩酸 40 ppm、を反応容器に仕込み、製造例 2 と同様に反応、溶媒へ溶解した。その後ジメチルフェニルクロロシラン 2.0 mol を滴下した以外は製造例 2 と同様にして、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 4) を得た。

(参考製造例 5) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 5) の製造

メチルトリクロロシラン 31.0 部、フェニルトリクロロシラン 36.0 部、ジフェニルジクロロシラン 10.0 部、溶媒メチルイソブチルケトン 180 部、イオン交換水 75 部、トリメチルクロロシラン 23.0 部とした以外は製造例 1 と同様の方法にて、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 5) を得た。

(参考製造例 6) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 6) の製造

イオン交換水 120 部、溶媒メチルイソブチルケトン 300 部、テトラクロロシラン 0.5 部、メチルトリクロロシラン 64.0 部、フェニルトリクロロシラン 15.5 部、トリメチルクロロシラン 20.0 部、とした以外は参考製造例 3 と同様の方法にて、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 6) を得た。

(参考製造例 7) : 芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 7) の製造

テトラクロロシラン 5.0 部、フェニルトリクロロシラン 65.0 部、溶媒メチルイソブチルケトン 200 部、イオン交換水 75 部、ジメチルフェニルクロロシラン 30.0 部、とした以外は製造例 1 と同様の方法にて、固形の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物 (A' 7) を得た。

各芳香族基含有オルガノシロキサン化合物の分析結果を表 1 に、合成に用いたシラン化合物を表 2 に示す。

表 1

サンプル名	m+n	n/m	数平均分子 量(Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)	23°Cでの 流動性	200°Cでの 流動性	トルエン1L への溶解度	200°Cでのゲ ル化有無
A1	1.24	1.27	3440	1.67	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し
A2	1.53	0.47	3030	1.46	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し
A3	1.47	1.08	4880	4.38	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し
A4	1.31	0.75	4410	4.28	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し
A'1	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	流動せず	流動せず	1.5g	実施せず
A'2	1.33	1.22	5380	9.29	流動せず	流動	200g以上	ゲル化
A'3	1.37	0.45	2520	1.33	流動	流動	200g以上	ゲル化無し
A'4	1.08	0.5	5750	13.5	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し
A'5	1.75	0.61	6820	10.87	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し
A'6	1.23	0.12	3450	2.32	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し
A'7	1.19	2.55	5010	4.67	流動せず	流動	200g以上	ゲル化無し

なお、表 1 中、「測定不可」は、サンプルがクロロホルムに溶解しなかったために、各分析が実行できなかったことを表す。

表 2

サンプル名	合成に用いたシラン化合物
A1	テトラクロロシラン フェニルトリクロロシラン メチルトリクロロシラン トリメチルクロロシラン
A2	テトラエトキシシラン フェニルトリメトキシシラン トリメチルクロロシラン
A3	テトラエトキシシラン ジフェニルジメトキシシラン トリメチルクロロシラン
A4	テトラクロロシラン フェニルトリクロロシラン メチルトリクロロシラン トリメチルクロロシラン
A'1	テトラクロロシラン フェニルトリクロロシラン メチルトリクロロシラン トリメチルクロロシラン
A'2	フェニルトリクロロシラン メチルトリクロロシラン トリメチルクロロシラン
A'3	フェニルトリクロロシラン メチルトリクロロシラン トリメチルクロロシラン
A'4	テトラエトキシシラン ジメチルフェニルクロロシラン
A'5	フェニルトリクロロシラン メチルトリクロロシラン ジフェニルジクロロシラン トリメチルクロロシラン
A'6	テトラクロロシラン フェニルトリクロロシラン メチルトリクロロシラン トリメチルクロロシラン
A'7	テトラクロロシラン フェニルトリクロロシラン ジメチルフェニルクロロシラン

(実施例 1)

芳香族ビスフェノールA型ポリカーボネート（出光石油化学製タフロンA-2200）100部、製造例1にて製造された芳香族基含有オルガノシロキサン化

合物 (A1) 3部、テトラフルオロエチレン (ダイキン工業製ポリフロンFA-500) 0.3部、フェノール系安定剤 (旭電化工業製アデカスタブAO-60) 0.1部、ホスファイト系安定剤 (旭電化工業製アデカスタブHP-10) 0.1部、を混合後、先端温度280℃に設定された同方向2軸押し出し機のホ
5 ッパーに原料を投入し、熔融混連することにより樹脂組成物を得た。

(実施例2~6、比較例1~7)

実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。但し用いる樹脂及び芳香族基含有オルガノシロキサン化合物については、表3に示すとおり変更した。

10 なお、用いた樹脂は以下のとおりである。

PET: 対数粘度0.70のポリエチレンテレフタレート樹脂

PPE: 対数粘度が0.50のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル樹脂

15 HIPS: スチレン・ブタジエン共重合体 (新日鐵化学製エスチレンHIH-65)

ABS: スチレン・アクリロニトリル・ブタジエン共重合体 (鐘淵化学工業製カネカMUH 85000H)

評価方法1: 難燃性

20 得られたペレットから厚み1.6mm、幅12.7mm、長さ127mmのバーを作成し、UL-94 V規格にしたがって厚み1.6mmのバーの難燃性を評価した。

評価方法2: 分散粒系

25 得られたペレットから厚み3.2mm、幅12.7mm、長さ127mmのバーを作成し、厚み方向の中心部分を切削した後、透過型電子顕微鏡により断面を観察し、画像処理により数平均分散粒系を算出した。

評価結果を表3に示す。

表 3

	樹脂					オルガノシロキサン化合物		UL94	分散粒系
	PC	PET	PPE	HIPS	ABS	サンプル名	添加量	判定	(μm)
実施例1	100	—	—	—	—	A1	3	V-0	0.11
実施例2	80	20	—	—	—	A1	3	V-0	0.12
5 実施例3	90	10	—	—	—	A2	3	V-0	0.25
実施例4	90	10	—	—	—	A3	3	V-0	0.22
実施例5	90	10	—	—	—	A4	3	V-0	0.16
実施例6	—	—	90	10	—	A1	6	V-0	0.27
実施例7	90	—	—	—	10	A1	6	V-0	0.26
比較例1	100	—	—	—	—	A'1	3	規格外	2.41
比較例2	90	10	—	—	—	A'2	3	規格外	0.55
比較例3	90	10	—	—	—	A'3	3	規格外	0.09
10 比較例4	90	10	—	—	—	A'4	3	規格外	0.42
比較例5	90	10	—	—	—	A'5	3	規格外	0.33
比較例6	100	—	—	—	—	A'6	3	規格外	0.52
比較例7	90	10	—	—	—	A'7	3	規格外	0.17

15 また、実施例1の透過型電子顕微鏡写真を図1に、実施例2の透過型電子顕微鏡写真を図2に、比較例1の透過型電子顕微鏡写真を図3に、比較例6の透過型電子顕微鏡写真を図4に、それぞれ添付する。図1はグレー色のPC中に黒く濃い芳香族基含有オルガノシロキサン化合物A1が分散している。図2はグレー色のPC中に白いPETと黒く濃い芳香族基含有オルガノシロキサン化合物A1が分散している。図3はグレー色のPC中に濃い芳香族基含有オルガノシロキサン化合物A'1が分散している。図4はグレー色のPC中に薄いグレー色の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物A'6が分散している。

25 表3にあるとおり、本発明の難燃剤を用いた実施例ではいずれも良好な難燃性が得られているのに対し、本発明の範囲外の難燃剤を用いた比較例ではいずれも難燃性が劣る結果となっている。また、実施例ではいずれも芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が細かく分散しているのに対し、比較例では分散粒径が大きすぎたり小さすぎたりしている。

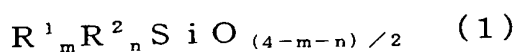
産業上の利用可能性

以上示すとおり、本発明の難燃剤を用いた樹脂組成物は、ハロゲン化合物やリン化合物を用いることなく、少量の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物を添加するだけで良好な難燃性が得られることがわかる。これらは工業的に非常に有

5 用である。

請求の範囲

1. 下記平均組成式(1)を有し、23℃にて流動せず、200℃では流動し、
200℃にて30分間加熱攪拌してもゲル化せず、数平均分子量が2000以上
5 であり、かつ、23℃でトルエン溶媒1L中100g以上溶解する芳香族基含有
オルガノシロキサン化合物からなる難燃剤。



- (式中、 R^1 は炭素数が1～4の一価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は炭素数が
6～24の一価の芳香族炭化水素基を表す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ2種類以上存在
10 していても良い。 m と n は、1. $1 \leq m+n \leq 1.7$ 、及び、0. $4 \leq n/m \leq$
2. 5を満たす数を表す。)

2. (B)分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂100重量部
に対し、(A)請求の範囲第1項記載の芳香族基含有オルガノシロキサン化合物
15 からなる難燃剤0.2～20重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成
物。

3. (B)分子中に酸素または硫黄原子と芳香環とを有する樹脂中で、(A)
芳香族基含有オルガノシロキサン化合物が数平均分散粒径0.01 μ m～0.5
20 μ mの範囲で分散している請求の範囲第2項記載の難燃性樹脂組成物。

図 1

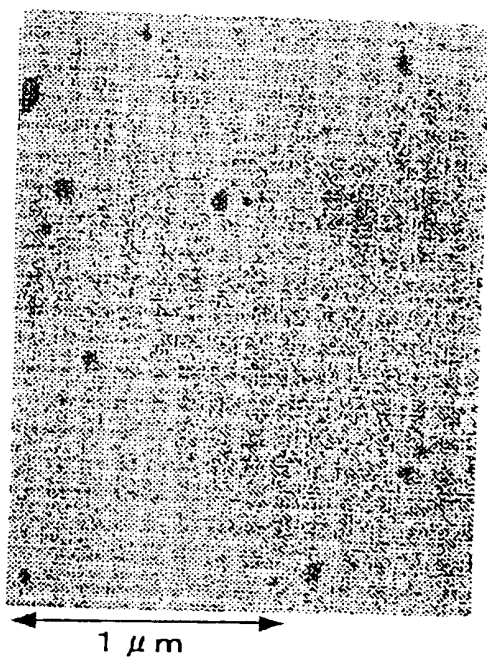


図 2

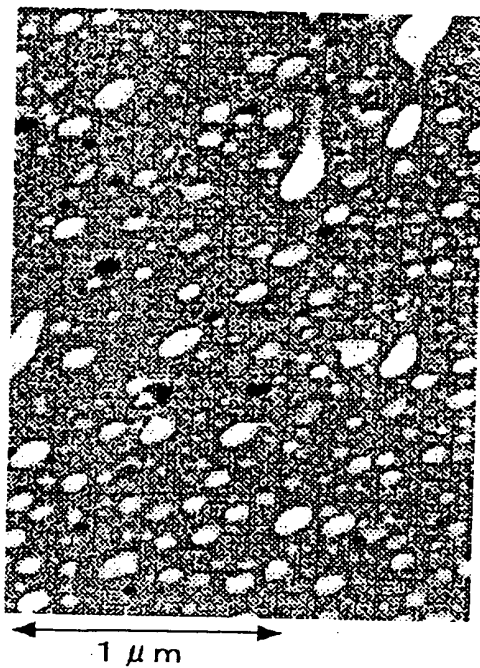
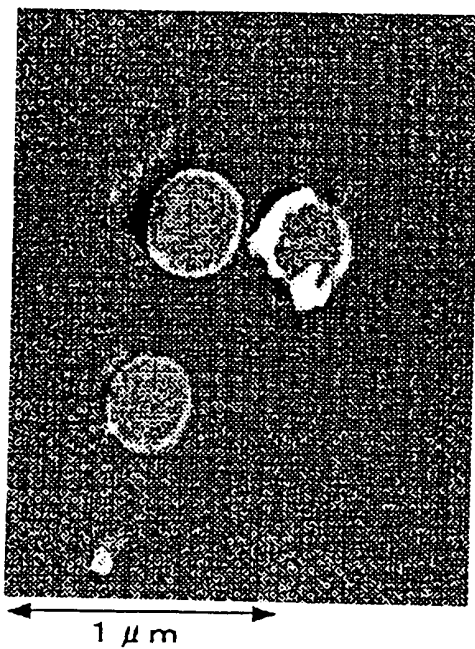




図 3



図 4





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K21/14, C08G77/04, C08L83/04, 101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K21/14, C08G77/04, C08L83/04, 101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP 2001-40219 A (NEC Corporation), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; Par. No. [0058] (Family: none)	1-3
EX	JP 2001-152004 A (GE Plastics Japan Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims; Par. Nos. [0049], [0098]	1-3
X	JP 10-139964 A (NEC Corporation), 26 May, 1998 (26.05.98), Claims; Par. No. [0044], & EP 829521 A1	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2001 (13.07.01)Date of mailing of the international search report
24 July, 2001 (24.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K21/14, C08G77/04, C08L83/04, 101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K21/14, C08G77/04, C08L83/04, 101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2001-40219 A(日本電気株式会社)13.2月.2001(13.02.01), 特許請求の範囲, 【0058】段落(ファミリーなし)	1-3
EX	JP 2001-152004 A(日本ゼーイーブラスチックス株式会社)5.6月.2001(05.06.01), 特許請求の範囲, 【0049】段落, 【0098】段落	1-3
X	JP 10-139964 A(日本電気株式会社)26.5月.1998(26.05.98), 特許請求の範囲, 【0044】段落&EP 829521 A1	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.07.01

国際調査報告の発送日

24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政 克

印

4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

